

Requested Patent: DE2501648A1

Title:

SUBSTITUTED PYRIDINYLOXY(THIO)PHENYL -ACETAMIDES, -UREAS AND UREA
DERIVATIVES ;

Abstracted Patent: US3931201 ;

Publication Date: 1976-01-06 ;

Inventor(s): JOHNSTON HOWARD ;

Applicant(s): DOW CHEMICAL CO ;

Application Number: US19740435615 19740122 ;

Priority Number(s): US19740435615 19740122 ;

IPC Classification: C07D213/02 ;

Equivalents:

AU7598074, BR7500308, CA1030964, ES433835, FR2258382, IT1051003,
JP50101534, US4063928 ;

ABSTRACT:

Disclosed are novel substituted pyridinyloxy(thio)phenyl-acetamides, -ureas and urea derivatives, N-oxide derivatives thereof, and certain novel intermediates therefore. The compounds of the instant invention are useful as herbicides and can be formulated to provide herbicidal compositions.

⑤1

Int. Cl. 2:

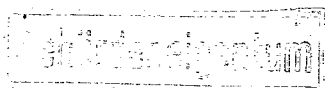
C 07 D 213-60

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT



DT 25 01 648 A1

①1

Offenlegungsschrift 25 01 648

②1

Aktenzeichen: P 25 01 648.2

②2

Anmeldetag: 16. 1. 75

④3

Offenlegungstag: 24. 7. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

22. 1. 74 USA 435615

⑤4

Bezeichnung: Substituierte Pyridinyloxy-(thio)-phenyl-alkanamide und -harnstoffe

⑦1

Anmelder: The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter: Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.;
Weickmann, F.A., Dipl.-Ing.; Huber, B., Dipl.-Chem.; Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦2

Erfinder: Johnston, Howard, Walnut Creek, Calif. (V.St.A.)

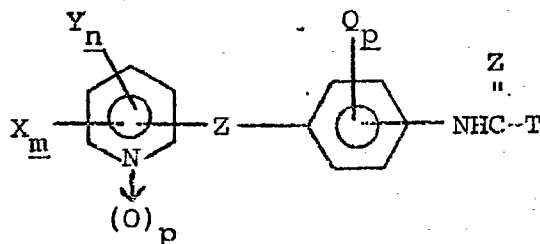
DT 25 01 648 A1

The Dow Chemical Company
Midland, Michigan, USA
2030 Abbott Road

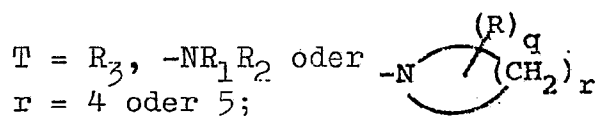
Dipl. Ing. H. Weickmann, Dipl. Phys. Dr. K. Fincke
Dipl. Ing. F. A. Weickmann, Dipl. Chem. B. Huber
8 München 80, Mühlstr. 22

Substituierte Pyridinyloxy-(thio-)-phenyl-alkanamide und -harnstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Pyridinyloxy-(thio-)-phenyl-alkanamide und -harnstoffe der allgemeinen Formel



in welcher die Substituenten folgende Bedeutung haben:



$r = 4$ oder 5 ;

$q = 0, 1$ oder 2 ;

$p = 0$ oder 1 ;

$X =$ Brom, Chlor, Jod oder Fluor;

$m =$ eine Zahl von 0 bis 4 ;

$Y =$ Cyano, Nitro, ZR_3 , $-C(X')_3$ oder $-NR_4R_5$;

$n = 0, 1$ oder 2 ;

$Z =$ Sauerstoff oder Schwefel;

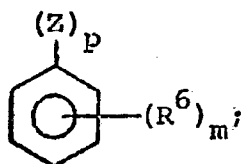
$Q =$ Methyl, Äthyl, Halogen, Nitro, Cyano oder Trifluoromethyl;

$X' =$ Wasserstoff oder Halogen;

$R =$ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit $1-3$ Kohlenstoffatomen;

$R_1 =$ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit $1-4$ Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit $1-4$ Kohlenstoffatomen;

$R_2 =$ eine Alkylgruppe mit $1-3$ Kohlenstoffatomen oder die Gruppe



R_3 = eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen;

R_4 und R_5 = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen;

R_6 = Halogen oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen;

sowie herbizide Kompositionen und deren Verwendung zur Verhinderung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.

Der Kürze und Einfachheit halber wird im folgenden jeweils der Ausdruck "Wirkstoff" verwendet, um die erfindungsgemäßen Verbindungen zu bezeichnen. Alle Substituenten sind dieselben wie oben, sofern nicht anders angegeben.

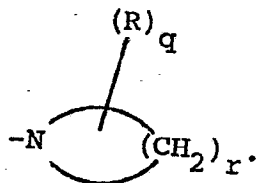
Die Wirkstoffe der vorliegenden Erfindung sind normalerweise kristalline Feststoffe, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich sind und auch eine gewisse Löslichkeit in Wasser aufweisen. Die Wirkstoffe sind als Pflanzenwachstums-Regulantien brauchbar, insbesondere als Herbizide, wobei man sie entweder vor dem Auflaufen oder nach dem Auflaufen anwendet; sie können mit den üblichen Herbizid-Trägern formuliert und zur Kontrolle unerwünschten Pflanzenwachstums verwendet werden.

Mehrere der erfindungsgemäßen Wirkstoffe haben sich zur Kontrolle unerwünschten Pflanzenwachstums in verschiedenen Kulturen als wirksam erwiesen, z.B. Sojabohnen, Mais und Reis, ohne daß die Kulturen geschädigt wurden. In der vorliegenden Anmeldung werden unter dem Ausdruck "Pflanzen" keimende Samen, auflaufende Sämlinge und die festgesetzte Vegetation verstanden, einschließlich der Wurzeln und der oberirdischen Teile.

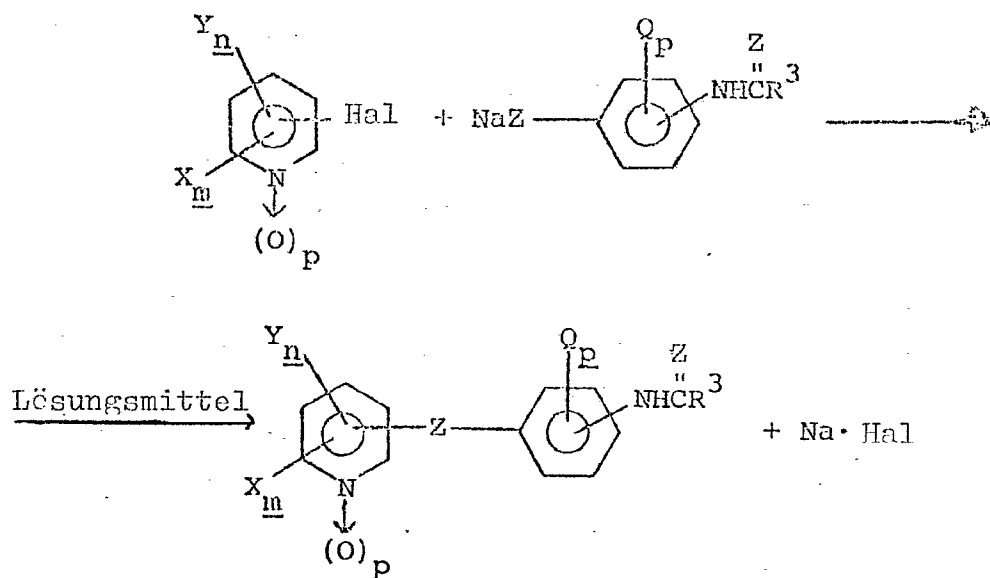
Der hier verwendete Ausdruck "Alkyl" bezeichnet geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl. Der Ausdruck "Alkoxy" bezeichnet geradkettige oder verzweigte Reste wie z.B. Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy und tert.-Butoxy.

Der Ausdruck "Halogen" bezeichnet Chlor, Fluor und Brom.

Bevorzugte Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind solche, in denen $\underline{n} = 0$ und $\underline{m} =$ mindestens 1. Besonders bevorzugt sind Verbindungen mit $\underline{m} = 0$ und $\underline{n} =$ mindestens 1. Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen sind solche, in denen die Summe $\underline{m} + \underline{n} = 1$ und X oder Y in der 6-Position des Pyridinrings substituiert ist. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind solche Verbindungen, in welchen die Summe $\underline{m} + \underline{n} =$ mindestens 2. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist $T = R_3$. Eine andere Klasse von bevorzugten Verbindungen sind solche, in denen $T = -NR_1R_2$. Eine weitere Klasse von bevorzugten Verbindungen sind solche, in welchen $T = -NR_1R_2$ und R_1 und R_2 jeweils einen Alkylrest bedeutet. Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen sind solche, in welchen $T = -NR_1R_2$, $R_1 =$ Alkoxy und $R_2 =$ Alkyl. Weitere bevorzugte Verbindungen sind solche, in welchen $T = -NR_1R_2$, $\underline{m} = 1$, $\underline{n} = 0$ und X sich in der 6-Position des Pyridinrings befindet. Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen sind solche, in welchen $T = -NR_1R_2$, $\underline{n} = 1$, $\underline{m} = 0$ und Y sich in der 6-Position des Pyridinrings befindet. Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist $T =$



Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Die Wirkstoffe, in denen $T = R_3$ (d.h. Alkyl mit 1-3 Kohlenstoffatomen), welche im folgenden als "Alkanamide" bezeichnet werden, erhält man durch Umsetzung eines geeigneten substituierten Halogenpyridins mit einem Natrium-acetamidophenolat in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels unter Rückfluß-Bedingungen. Diese Reaktion kann schematisch wie folgt dargestellt werden:



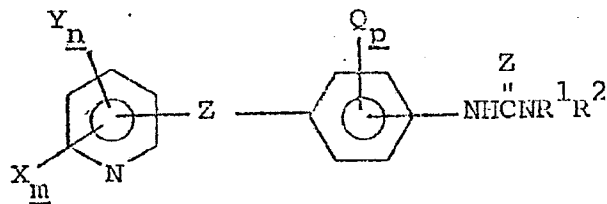
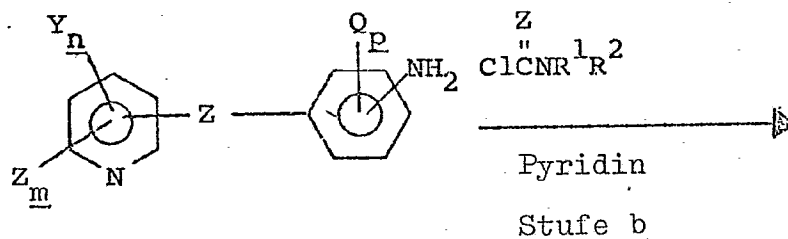
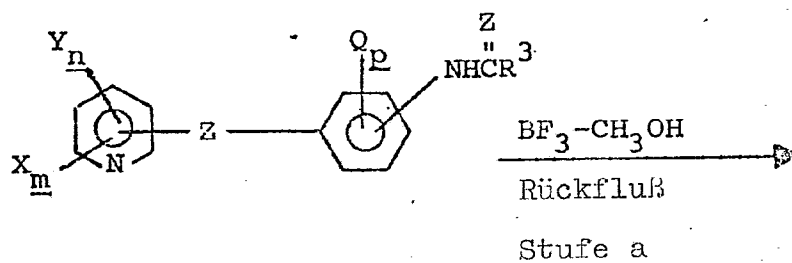
Reaktion I

Die Reaktion I verläuft leicht unter Normaldruck bei Temperaturen von 90-150°C. Eine Lösung des Natrium-acetamidophenolats in Methanol wird portionsweise (meist tropfenweise) in eine Lösung des substituierten Halogenpyridins in einem inerten Lösungsmittel gegeben, z.B. Dimethylsulfoxid, Hexamethylphosphoramid oder Dimethylformamid. Üblicherweise verwendet man stoechiometrische Mengenverhältnisse der Reaktionspartner.

Die Natrium-acetamidophenolat-Lösung, welche man durch schnelle Zugabe stoechiometrischer Mengen Acetamidophenol zu einer Lösung des Natriummetalls in trockenem Methanol erhält, wird üblicherweise unter gutem Rühren innerhalb von 30-90 Minuten in eine Lösung des Halogenpyridins eingetropft. Man vermischt die Reaktionskomponenten bei Raumtemperatur und erhitzt dann auf die Rückflußtemperatur der Mischung, welche anschließend ausreichend lange aufrechterhalten bleibt, bis die Reaktion beendet ist. Je nach der Reaktionsgeschwindigkeit kann man die Reaktionsmischung 1-8 Stunden unter Rückfluß kochen. Nach Beendigung der Reaktion läßt man die Reaktionsmischung abkühlen, mischt mit Eiswasser und filtriert den erhaltenen Niederschlag ab, wäscht erneut mit Wasser und trocknet. Das getrocknete Reaktionsprodukt kann als solches weiterverwendet oder durch Umkristallisation aus einem Lösungsmittel oder Lösungsmittel-

gemisch gereinigt werden, z.B. aus Benzol/Hexan oder Benzol/Methylenchlorid.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit $T = -NR_1R_2$ (im folgenden als "Phenylharnstoffe" bezeichnet) können - mit Ausnahme der N-Oxid-Derivate - leicht durch Umwandlung des durch Reaktion I erhaltenen Acetamids zum entsprechenden Amin-Zwischenprodukt erhalten werden. Diese Amin-Zwischenprodukte sind neu. Man erhält sie, indem man das bei Reaktion I entstandene Acetamid mit Bortrifluorid in Gegenwart von Methanol am Rückfluß kocht. Sie werden anschließend mit einem geeignet substituierten (Thio)-carbamoylhalogenid, z.B. Carbamoylchlorid, in Gegenwart von Pyridin zu den entsprechenden Phenylharnstoffe umgesetzt. Die Reaktion kann schematisch wie folgt dargestellt werden:



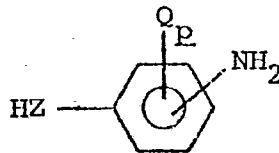
Reaktion II

Die Reaktion zur Umwandlung der Acetamide in die entsprechenden Amin-Zwischenprodukte (Reaktion II, Stufe a) verläuft leicht unter Normaldruck, wenn man das Reaktionsgemisch am Rückfluß erhitzt. Hierbei wird das Acetamid mit einer Lösung von Bortrifluorid in Methanol vermischt und die erhaltene Mischung 2-3 Stunden auf die Rückflußtemperatur des Gemischs erhitzt. Üblicherweise verwendet man einen Überschuß an Bortrifluorid. Das Methanol wird dann abdestilliert und die konzentrierte Reaktionsmischung abgekühlt, in kaltes Wasser gegossen und mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak behandelt, bis die Lösung basisch ist. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und gewünschtenfalls aus einem Lösungsmittel wie Benzol oder Methylenchlorid umkristallisiert. Das nach der Isolierung des Niederschlags verbleibende wäßrige Filtrat kann auch mit diesen Lösungsmitteln extrahiert werden, so daß man weitere Mengen des gewünschten Amins gewinnt.

Das auf diese Weise erhaltene Amin-Zwischenprodukt wird in der Stufe b) der Reaktion II mit einem geeignet substituierten Carbamoylhalogenid in Gegenwart von trockenem Pyridin zu den gewünschten erfindungsgemäßen Phenylharnstoffen umgesetzt. Die Reaktion verläuft leicht bei Raumtemperatur und Normaldruck. Im allgemeinen verwendet man stoechiometrische Mengen der Reaktionskomponenten. Bei der Durchführung der Reaktion wird üblicherweise die Gesamtmenge des Carbamoylhalogenids auf einmal in die Lösung des Amins in Pyridin gegeben; die erhaltene Reaktionsmischung läßt man 15-30 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Dann wird das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen und kurze Zeit stehengelassen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und mit einem Lösungsmittel der oben angegebenen Art vermischt. Die erhaltene Lösung wird getrocknet, mit Aktivkohle behandelt und durch Eindampfen konzentriert, so daß der gewünschte Phenylharnstoff auskristallisiert.

Die N-Oxide dieser "Phenylharnstoffe" werden üblicherweise anders hergestellt, und zwar wegen der hohen Reaktivität der N-Oxidgruppe gegenüber gewissen Reaktionskomponenten,

z.B. den in Stufe a) der Reaktion II verwendeten Bortrifluorid. Zu diesem Zweck wird das Salz des ausgewählten substituierten Amino-(thio)-phenols der Formel



mit dem N-Oxid des gewählten substituierten Halogenpyridins unter Bildung des N-Oxids des gewünschten Pyridinyloxy-(thio)-benzolamin-Zwischenprodukts umgesetzt. Die letztgenannte Reaktion wird unter Verwendung analoger Methoden wie bei Reaktion I durchgeführt. Das Benzolamin-Zwischenprodukt kann mit einem Carbamoylhalogenid wie in Stufe b) von Reaktion II unter Bildung des gewünschten N-Oxids der erfindungsgemäßen Pyridinyloxy-(thio)-phenylharnstoffe umgesetzt werden.

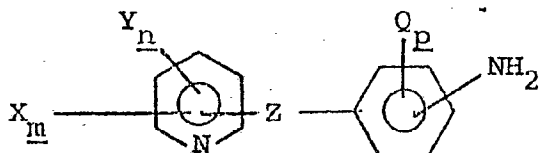
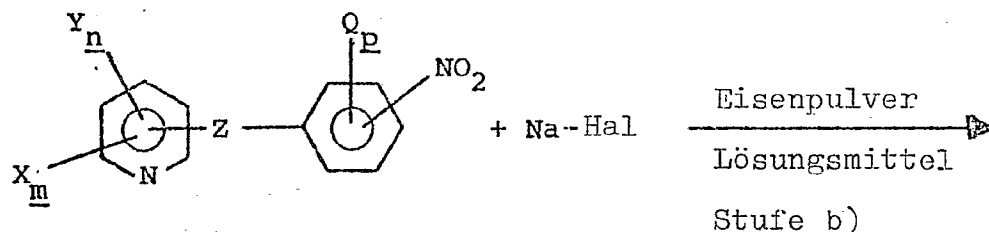
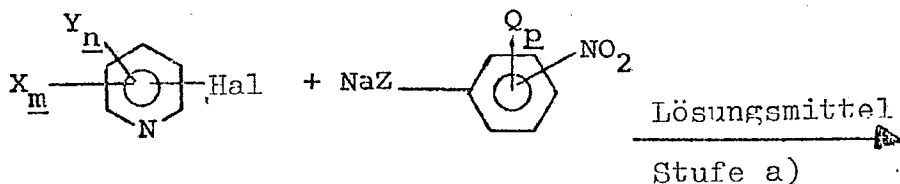
Bei weiteren Methoden setzt man das obengenannte Amino-(thio)-phenol mit dem gewünschten Carbamoylhalogenid wie in Stufe b) von Reaktion II unter Bildung eines entsprechenden Hydroxy- oder Mercapto-phenylharnstoffs um. Der auf diese Weise erhaltene Phenylharnstoff kann mit einem Halogenpyridin-N-oxid in Gegenwart einer Base (z.B. Natriummetall in Methanol oder Natriumhydroxid) und eines der oben angegebenen Lösungsmittel bei Temperaturen von 20-80°C innerhalb von 1-6 Stunden umgesetzt werden. Das gewünschte Pyridinyloxy-(thio)-phenylharnstoff-1-oxid wird in ähnlicher Weise wie oben beschrieben isoliert.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten N-Oxide von Halogenpyridinen werden nach üblichen Oxidationsverfahren hergestellt. Bei einer typischen Verfahrensweise wird das ausgewählte Halogenpyridin mit wasserfreier Trifluoressigsäure und überschüssigem 90 %igem Wasserstoffperoxid unter Rückfluß behandelt, wobei man das gewünschte N-Oxid erhält.

Die bei Reaktion II verwendeten Amin-Zwischenprodukte können auch bei alternativen Methoden zur Herstellung der

erfindungsgemäßen Alkanamide verwendet werden. Hierbei läßt man das ausgewählte Amin-Zwischenprodukt mit einem ausgewählten substituierten Säurehalogenid reagieren, z.B. Acetylchlorid, Propionylchlorid oder Butyrylchlorid. Die Reaktion wird durch Vermischen der Reaktionskomponenten (üblicherweise in stoechiometrischen Mengen) in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels (z.B. Pyridin) durchgeführt, wobei man die erhaltene Reaktionsmischung 16-24 Stunden auf Raumtemperatur hält. Das Reaktionsgemisch wird dann mit kaltem Wasser gemischt und der erhaltene Niederschlag isoliert und in analoger Weise gereinigt wie bei Reaktion I beschrieben.

Die oben bei Reaktion II beschriebenen Amin-Zwischenprodukte (mit Ausnahme der N-Oxide) können auch nach alternativen Methoden hergestellt werden, wobei ein Salz eines Nitro-(thio)-phenols mit einem geeignet substituierten Halogenpyridin unter Bildung des entsprechend substituierten Nitrophenoxy- oder Nitrophenylthio-pyridins umgesetzt wird; letzteres wird dann mit einem Reduktionsmittel (z.B. Eisenpulver) zu dem entsprechenden Aminophenoxy- oder Aminothiophenyl-pyridin reduziert. Diese Reaktion kann wie folgt dargestellt werden:



Reaktion III

Die Reaktion gemäß Stufe a) von Reaktion III verläuft leicht unter Normaldruck bei Reaktionstemperaturen von 100-160°C innerhalb von 3-5 Stunden. Hierbei wird das Salz des substituierten Nitrophenols oder Nitrothiophenols mit einem Halogenpyridin in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels der bei Reaktion I erwähnten Art vermischt und die erhaltene Reaktionsmischung auf eine Temperatur in dem oben angegebenen Bereich erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen und vermischt es mit kaltem Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt und in üblicher Weise aus einem Lösungsmittel, wie z.B. Benzol oder Methylenchlorid, umkristallisiert.

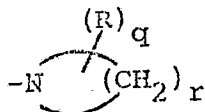
Das auf diese Weise gemäß Stufe a) von Reaktion III erhaltene Produkt wird in Gegenwart von wäbrigem Alkohol mit einem Reduktionsmittel (z.B. Eisenpulver) vermischt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf Rückflußtemperatur erhitzt und innerhalb von 10-30 Minuten portionsweise mit einer Lösung von konzentrierter Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann 2-4 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt und noch heiß filtriert. Der auf diese Weise erhaltene Feststoff wird mit einer wäßrigen alkoholischen Lösung (z.B. 50-95 % Äthanol) gewaschen und die kombinierten Filtrate mit einem Lösungsmittel wie Benzol oder Methylenchlorid extrahiert. Der Extrakt wird getrocknet, mit Aktivkohle behandelt, filtriert und zur Trockene eingedampft, wobei man das gewünschte Aminophenoxy- oder Amino-thiophenyl-pyridin als kristallinen Feststoff oder ölige Flüssigkeit erhält.

Die N-Oxide der Benzolamin-Zwischenprodukte können auch erhalten werden, indem man das Nitro-(thio)-phenol zuerst zu dem entsprechenden Amino-(thio)-phenol reduziert, wobei die bei Stufe b) von Reaktion III genannten Reduktionsmittel verwendet werden; anschließend läßt man das Salz dieses Amino-(thio)-phenols mit dem N-Oxid des Halogenpyridins reagieren, wobei analoge Methoden wie oben bei Reaktion I verwendet werden.

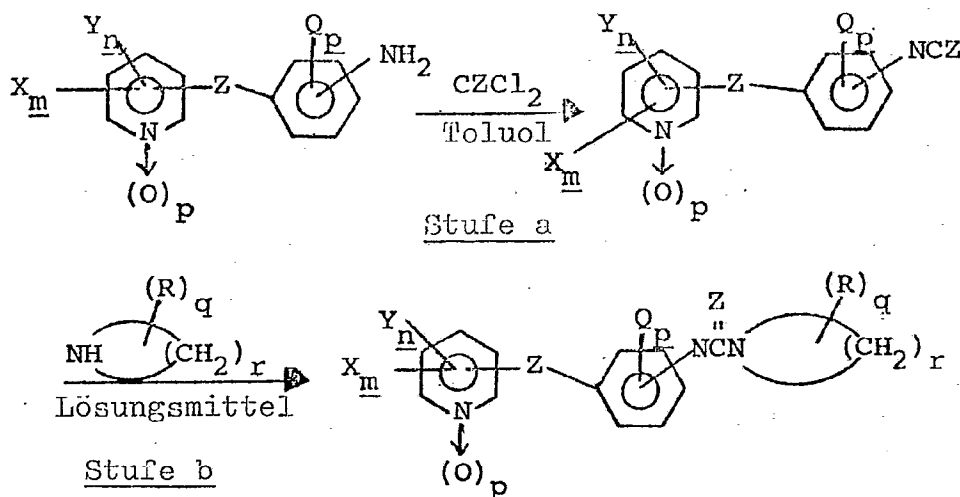
Diese alternativen Verfahren werden wegen der hohen Reaktivität der N-Oxidgruppe gegenüber Reduktionsmitteln eingesetzt.

Bei einem weiteren Verfahren läßt man das oben genannte Amino-(thio)-phenol mit Phosgen oder Thiophosgen reagieren (vgl. die weiter unten gezeigte Stufe a) von Reaktion IV); das erhaltene Phenyliso-(thio)-cyanat kann man entweder (a) mit einem substituierten Pyrrolidin oder Piperidin wie in der folgenden Reaktion IV unter Bildung des entsprechenden Hydroxy- oder Mercapto-phenyl-(pyrrolidin- oder piperidin)-carboxamids oder (b) mit einem Hydroxyl- oder Mercapto-amin wie in der folgenden Reaktion V unter Bildung eines entsprechenden Hydroxy- oder Mercapto-phenylharnstoffs umsetzen. Die letztgenannten Carboxamide und Phenylharnstoffe können mit einem Halogenpyridin-N-oxid in Gegenwart einer Base (z.B. Natriumhydroxid oder Natrium-metall in Methanol) und einem Lösungsmittelträger der oben erwähnten Art bei Temperaturen von 20-30°C innerhalb 1-6 Stunden umgesetzt werden. Die gewünschten Pyridinyloxy-(thio)-phenyl-(pyrrolidin- oder piperidin-)-carboxamide bzw. -harnstoffe werden in ähnlicher Weise wie oben beschrieben isoliert.

Die erfindungsgemäßen Pyrrolidin- und Piperidin-carboxamide, d.h. wenn T =



erhält man durch Umsetzung der Amin-Zwischenprodukte (hergestellt gemäß Stufe a) von Reaktion II oder Stufe b) von Reaktion III) mit Phosgen oder Thiophosgen in Gegenwart von Toluol unter Bildung von Pyridinyloxy- oder Pyridinylthio-phenyl-Iso-(oder Isothio-)-cyanaten; diese werden im folgenden als "Isocyanat"-Zwischenprodukte bezeichnet. Man setzt sie anschließend mit einem ausgewählten Pyrrolidin oder Piperidin um, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Die wesentlichen Stufen der Reaktionsfolge können schematisch wie folgt aufgezeichnet werden:-

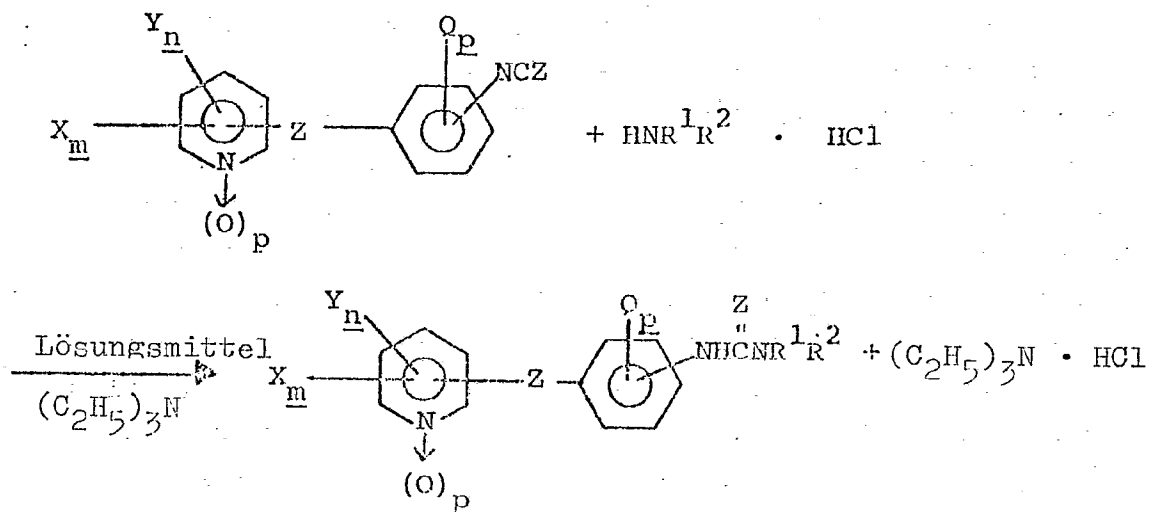


Reaktion IV

Die Isocyanat-Zwischenprodukte erhält man leicht gemäß Stufe a), indem man zuerst eine Lösung von Phosgen oder Thiophosgen in einem Lösungsmittel wie z.B. Wasser oder Toluol herstellt und anschließend unter Rühren rasch eine Lösung des Amin-Ausgangsmaterials in Toluol zugibt. Die Amin-Zugabe wird so reguliert, daß die Temperatur der Mischung auf etwa 5°C oder weniger gehalten wird, wobei man, falls erforderlich, weitere Mengen Lösungsmittel zusetzt. Nach Beendigung der Amin-Zugabe wird das Reaktionsgemisch gerührt und allmählich erwärmt, bis eine Temperatur von $75-95^\circ\text{C}$ erreicht ist. Das Lösungsmittel wird durch Abdampfen unter vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt und der verbleibende Rückstand in Hexan aufgenommen, welches dann abgekühlt wird, so daß das gewünschte Produkt auskristallisiert. Bei dieser Reaktion verwendet man vorzugsweise einen Überschuß an Phosgen oder Thiophosgen in einer Menge von 3-4 Mol pro Mol Amin. Während der Reaktion kann überschüssiges Phosgen entfernt werden, indem man das Reaktionsgemisch mit einem Inertgas (z.B. Stickstoff) durchspült.

Bei Stufe b) von Reaktion IV wird das Isocyanat-Zwischenprodukt mit dem ausgewählten Pyrrolidin oder Piperidin umgesetzt, wobei die Reaktionsbedingungen im allgemeinen die gleichen

sind wie bei Stufe b) von Reaktion II. Üblicherweise verwendet man stoechiometrische Mengen der Reaktionsteilnehmer. Die Isocyanat-Zwischenprodukte, die man gemäß Stufe a) von Reaktion IV hergestellt hat, können zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden, bei denen $T = NR_1R_2$, $R_1 = \text{Alkoxy}$ und $R_2 = \text{Alkyl}$. Auch andere erfindungsgemäße Alkylharnstoffe können aus den Isocyanat-Zwischenprodukten hergestellt werden. Hierbei läßt man die Isocyanat-Zwischenprodukte mit einem geeignet substituierten Hydroxylamin-Salz in Gegenwart einer Base und eines inerten Lösungsmittels, z.B. Triäthylamin oder Pyridin, nach folgendem Reaktionsschema reagieren:



Reaktion V

Die Reaktion wird bei Normaldruck und Temperaturen von 50-100°C durchgeführt. Man verwendet vorzugsweise ein Antriebsmittel zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Beispiele für verwendbare Antriebsmittel sind tert. Amine, wie Triäthylamin. Die Reaktionskomponenten werden üblicherweise in stoechiometrischen Mengen verwendet, während das Antriebsmittel im Überschuß eingesetzt wird.

Bei der Durchführung der Reaktion läßt man das Isocyanat und das substituierte Hydroxylamin in Gegenwart eines trockenen inerten Lösungsmittels, welches das Antriebsmittel enthält, reagieren. Beispiele für Lösungsmittel sind Pyridin und Toluol.

Die erhaltene Reaktionsmischung wird unter Rühren 0,5-2Std. auf eine Temperatur des oben angegebenen Bereichs erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann 1-12 Std. bei Raumtemperatur gerührt, anschließend abgekühlt und mit kaltem Wasser gemischt. Der erhaltene Niederschlag wird nach den oben angegebenen typischen Verfahren isoliert und gereinigt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Kontrolle von Unkräutern und anderer unerwünschter Vegetation, und zwar sowohl vor als auch nach dem Auflaufen. Verschiedene erfindungsgemäße Wirkstoffe haben sich als aktiv gegen unerwünschte Vegetation in Gegenwart der gewünschten Kulturpflanzen erwiesen, wobei sie auf diese Kulturpflanzen nur vernachlässigbare Effekte zeigten. Für alle diese Verwendungsarten kann man die erfindungsgemäßen Wirkstoffe unmodifiziert einsetzen. Jedoch umfaßt die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der Wirkstoffe in Kompositionen zusammen mit üblichen Adjuvantien oder Trägern in fester oder flüssiger Form. So kann man z.B. den Wirkstoff mit einem fein-verteilten Feststoff dispergieren und damit zusammen als Staub verwenden. Auch kann man die Wirkstoffe als flüssige Konzentrate oder feste Kompositionen, welche ein oder mehrere Wirkstoffe enthalten, in Wasser dispergieren, meist mit Hilfe eines Netzmittels; die erhaltene wäßrige Dispersion wird dann als Spray verwendet. Ferner kann man den Wirkstoff als Bestandteil organischer flüssiger Kompositionen, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen oder wäßrigen Dispersionen einsetzen, und zwar mit oder ohne Zusatz von Netz-, Dispergier- oder Emulgiermitteln.

Geeignete Adjuvantien dieses Typs sind dem Fachmann wohl bekannt. Auch sind die Methoden der Anwendung von festen oder flüssigen herbiziden Formulierungen dem Fachmann geläufig.

Als Streckmittel verwendete organische Lösungsmittel sind z.B. Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Kerosin, Dieselöl, Heizöl und Petroleum-Naphtha, Ketone wie Aceton, Methyl-Äthyl-keton, oder Cyclohexanon, Chlorkohlenwasserstoffe

wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Trichloräthylen oder Perchloräthylen, Ester wie Äthylacetat, Amylacetat oder Butylacetat, Äther wie Äthylenglykol-monomethyläther und Diäthylenglykol-monomethyläther, Alkohole wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, Amylalkohol, Äthylenglykol, Propylenglykol und Glycerin. Man kann auch Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln, sowohl als Lösung oder Emulsion, verwenden.

Die Wirkstoffe können auch als Aerosole eingesetzt werden, indem man sie z.B. mittels eines komprimierten Gases (wie Dichlordifluormethan oder Trichlorfluormethan) in Luft dispergiert.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch mit Adjuvantien oder Trägern verwendet werden, wie Talkum, Pyrophyllit, synthetisches feines Siliciumdioxid, Attapulgus-Ton, Kieselgur, Kreide, **Diatomeenerde**, Kalk, Calciumcarbonat, Bentonit, Fullererde, Baumwollsamenhülsen, Weizenmehl, Soyabohnenmehl, Bimsstein, Tripoliserde, Holzmehl, Walnußschalenmehl, Sandelholzmehl und Lignin.

Wie bereits erwähnt, ist es häufig erwünscht, den erfindungsgemäßen Kompositionen ein oberflächenaktives Mittel zuzusetzen. Solche oberflächenaktiven Mittel oder Netzmittel werden vorzugsweise sowohl bei den festen als auch bei den flüssigen Kompositionen verwendet. Sie können anionisch, kationisch oder nicht-ionisch sein.

Die Konzentration der Wirkstoffe in den flüssigen Kompositionen beträgt im allgemeinen 0,001-95 Gew.-% oder mehr. Meist verwendet man Konzentrationen von 0,001-50 Gew.-%. In **Stäuben** oder trockenen Formulierungen beträgt die Konzentration des Wirkstoffs 0,001-95 Gew.-% oder mehr; vorzugsweise verwendet man Konzentrationen von 0,001-50 Gew.-%. Bei Kompositionen, die als Konzentrate verwendet werden sollen, kann der Wirkstoff in einer Menge von 5-98 Gew.-% vorhanden sein. Die Kompositionen können auch andere verträgliche Zusätze enthalten, z.B. phytotoxische Mittel, Pflanzenwachstumsregulantien oder Pestizide; man kann sie mit festen Düngemittel-Trägerteilchen formulieren, z.B. Ammoniumnitrat oder

Harnstoff.

Die erfindungsgemäßen Kompositionen werden unter Verwendung von Zerstäubevorrichtungen, Tanker- und Hand-Spraygeräten, Spray-Zerstäubern unter Zusatz von Rieselwasser oder durch andere übliche Vorrichtungen appliziert. Man kann sie auch aus Flugzeugen als Staub oder Spray einsetzen, da sie in sehr niedrigen Dosierungen wirksam sind.

Die genaue anzuwendende Dosierung hängt nicht nur von dem speziellen verwendeten Wirkstoff, sondern auch von der zu behandelnden speziellen Pflanzenart und deren Wachstumszustand ab, ferner von dem Pflanzenteil, der mit dem toxischen Wirkstoff in Kontakt gebracht werden soll. Bei der nicht-selektiven Verwendung der erfindungsgemäßen Kompositionen vor dem Auflaufen und bei der nicht-selektiven Blattbehandlung setzt man üblicherweise eine Menge von 1,12-27,8 kg/Hektar ein; aber in einigen Fällen können auch niedrigere oder höhere Mengen geeignet sein. Bei der selektiven Blattbehandlung nach dem Auflaufen wird üblicherweise eine Dosierung von 0,18-5,6 kg/Hektar verwendet. In einigen Fällen können niedrigere Dosierungen verwendet werden, während in anderen Fällen höhere Dosierungen nötig sind.

Um die allgemeinen und selektiven phytotoxischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Wirkstoffe aufzuzeigen, sind im folgenden eine Reihe von kontrollierten Gewächshaus-Experimenten beschrieben. Die hierbei verwendeten verschiedenen Samen und Pflanzen sind durch die folgenden Buchstaben bezeichnet:

- | | |
|--|---|
| A. Deutsche Hirse
(<u>Setaria italica</u>) | M. Reis
(<u>Zizania aquatica</u>) |
| B. Fuchsschwanz
(<u>Setaria spp.</u>) | N. Weizen |
| C. Barnyard-Gras
(<u>Echinochloa crusgalli</u>) | O. Mais
(<u>Zea mays</u>) |
| D. Crabgras
(<u>Digitaria spp.</u>) | P. Soyabohne
(<u>Glycine soja</u>) |

- | | |
|--|--|
| E. Johnson-Gras
(<u>Sorghum halepense</u>) | Q. Baumwolle
(<u>Gossypium spp.</u>) |
| F. Wildhafer
(<u>Avena fatua</u>) | R. Sorghum
(<u>Sorghum vulgare</u>) |
| G. "Pigweed "
(<u>Amaranthus spp.</u>) | S. "Coffee weed "
(<u>Cassia marylandica</u>) |
| H. "Bindweed "
(<u>Convolvulus ipomea</u>) | T. "Prickly Sida"
(<u>Sida spinosa</u>) |
| I. "Velvet leaf "
(<u>Abutilon theophrasti</u>) | U. "Ground Cherry "
(<u>Prunus fruticosa</u>) |
| J. "Morning Glory "
(<u>Ipomoea purpuria</u>) | V. "Lambsquarter "
(<u>Chemopodium album</u>) |
| K. Wilder Senf
(<u>Brassica arvensis</u>) | W. "Jimson Weed "
(<u>Datura stramonium</u>) |
| L. "Cocklebur "
(<u>Xanthium spp.</u>) | |

Bei den Vor-Auflauf-Verfahren werden die Samen der ausgewählten Species in Saatbeeten gepflanzt und im Freien mit der angegebenen Volumenmenge einer Lösung besprüht, welche eine bestimmte Menge des Wirkstoffs enthält, so daß die gewünschte Dosierung erreicht wird. Solche Kompositionen erhält man durch Vermischen des Wirkstoffs und eines Emulgier- oder Dispergiermittels mit Wasser. Die Samen werden dann mit einer Bodenschicht bedeckt und unter Wachstumsbedingungen gehalten. Ein Teil der bepflanzten Saatbeete wird unbehandelt belassen, damit Kontrollen für Vergleichszwecke vorhanden sind. Alle Saatbeete werden von unten nach Bedarf bewässert. Etwa 14 Tage nach der Samenpflanzung und Behandlung wird die Wirkung der Testbestandteile auf die Samen durch Vergleich mit den Kontrollsaatbeeten festgestellt.

Bei den Nach-Auflauf-Verfahren sät man verschiedene Pflanzenarten in Beete mit guter landwirtschaftlicher Erde. Nachdem die Pflanzen aufgelaufen und bis zu einer Höhe von 5-15 cm gewachsen sind, werden einige Pflanzen bis zum Ab-
laufen mit einer bestimmten Volumenmenge der wie oben beschrieben hergestellten Komposition besprüht. Andere Pflanzen

werden zu Vergleichszwecken unbehandelt gelassen. Alle Pflanzen hält man auf diese Weise 14 Tage lang und bestimmt dann die Wirkung jedes Testbestandteils.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, welche hergestellt und getestet wurden, sind die folgenden:

Verbindung Nr.	Name	Schmelzpunkt °C
1	N' - [4 - (6-Trifluoromethyl-2-pyridinyl- oxy) phenyl] -N, N-dimethylurea <u>harn</u>	121 -123
2	N' - [4 - (6-Chlor -2-pyridinyloxy) phenyl] - N-methoxy-N-methylharnstoff	96 - 97
3	N' - [4 - (6-Brom -2-pyridinyloxy) phenyl] - N-methoxy-N-methylharnstoff	95 -100
4	N' - [4 - (6-Trifluoromethyl-2-pyridinyl- oxy) phenyl] -N-methoxy-N-methyl- harnstoff	115 -117
5	N' - [4 - (6-Chlor-difluor-methyl-2- pyridinyloxy) phenyl] -N, N-dimethylharnstoff	138 -139
6	N' - [4 - (6-Fluor -2-pyridinyloxy) phenyl] - N-methoxy-N-methylharnstoff	111 -113
7	N' - [4 - (4,6-Dimethyl-2-pyridinyloxy) - phenyl] -N, N-dimethylharnstoff	165 -166
8	N' - [4 - (5-Chlor -6-cyano-2-pyridinyloxy) phenyl] -N-methoxy-N-methylharnstoff	141 -143
9	N' - [4 - (6-Chlor -2-pyridinylthio) phenyl] -N, N-dimethylharnstoff	187 -188
10	N' - [4 - (5-Chlor -6-cyano-2-pyridinyloxy) phenyl] -N, N-dimethylharnstoff	
11	N' - [4 - (6-Brom -2-pyridinyloxy) phenyl] - -N, N-dimethylharnstoff	144.5-146.5
12	N' - [4 - (6-Chlor -4-trifluoromethyl-2- -pyridinyloxy) phenyl] -N, N-dimethylharnstoff	149.5-150.5
13	N' - [4 - (6-Methyl-2-pyridinyloxy) phenyl] - -N, N-dimethylharnstoff	128 -131
14	N' - [4 - (6-Chlor -4-trifluoromethyl-2- pyridinyloxy) phenyl] -N-methoxy-N- methylharnstoff	137 -140

Verbindung Nr.	Name	Schmelzpunkt °C
15	N'-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl]- -N-butyl-N-methylharnstoff	99 -101
16	N'-[4-(4-Methyl-2-pyridinyloxy)phenyl]- -N,N-dimethylharnstoff	158 -160
17	N'-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl]- -N-(p-chlorophenylthio)-N-methylharnstoff	106 -109
18	N'-[4-(3,5,6-Trichlor-2-pyridinyloxy)- phenyl]-N,N-dimethylharnstoff	184 -185
19	N'-[4-(3-Cyano-2-pyridinyloxy)phenyl]- N,N-dimethylharnstoff	179 -180
20	N'-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl]- -N,N-dimethylharnstoff	132
21	N'-[4-(6-Brom-2-pyridinylthio)phenyl]- -N,N-dimethylharnstoff	157.5-161.5
22	N'-[4-(2-Pyridinyloxy)phenyl]-N,N- dimethylharnstoff	165 -167
23	N'-[4-(3,5-Dichlor-6-fluor-2- pyridinyloxy)phenyl]-N,N-dimethylharnstoff	170 -173
24	N'-[4-(4-Chlor-6-trifluoromethyl-2- pyridinyloxy)phenyl]-N,N-dimethylharnstoff	179 -184
25	N'-[4-(6-Propylthio-2-pyridinyloxy)- phenyl]-N,N-dimethylharnstoff	129.7-132.2
26	N'-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)-3- trifluoromethylphenyl]-N,N- dimethylharnstoff	142 -143
27	N'-[4-(6-Trifluoromethyl-2-pyridinyl- thio)phenyl]-N,N-dimethylharnstoff	195 -197
28	N'-[4-(6-Propoxy-2-pyridinyloxy)- phenyl]-N,N-dimethylharnstoff	118 -122
29	N'-[4-(6-Chlor-2-pyridinylthio)- phenyl]-N-methoxy-N-methylharnstoff	140 -142
30	N'-[4-(6-Fluor-2-pyridinylthio)- phenyl]-N,N-dimethylharnstoff	154 -155
31	N'-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl]- -2,5-dimethyl-1-pyrrolidin-carboxamid	127 -130

Verbindung Nr.	Name	Schmelzpunkt °C	
32	N' - [4 - (6-Chlor - 4-chlor-difluor-methyl-2-pyridinyloxy) phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	-165	-166
33	N' - [4 - (6-Chlor - 2-pyridinyloxy) phenyl] - N, N-dimethylthioharnstoff	-135	-138
34	N' - [4 - (3,6-Dichlor - 2-pyridinyloxy) - phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	147	-150
35	N' - [4 - (6-Chlor - 2-pyridinyloxy) phenyl] - N, N-diethylharnstoff	-162	-163
36	N' - [4 - (5-Chlor - 6-cyano-2-pyridinyl-thio) phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	195	-198
37	N' - [4 - (6-Fluor - 2-pyridinyloxy) phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	149	-153
38	N' - [3 - (6-Fluor - 2-pyridinyloxy) phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	131	-132
39	N' - [3 - (6-Trifluoromethyl-2-pyridinyl-oxy) phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	119	-120
40	N' - [3 - (6-Chlor - 2-pyridinyloxy) - phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	121	-123
41	N' - [4 - (4,6-Bis (trifluoromethyl) - 2-pyridinyloxy) phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	133	-135
42	N' - [4 - (6-Methylthio-2-pyridinyloxy) - phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	126	-129
43	N' - [4 - (5-Nitro-2-pyridinyloxy) phenyl] - N, N-dimethylharnstoff		
44	N' - [4 - (6-Cyano-2-pyridinyloxy) phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	163	-165
45	N' - [4 - (5-Chlor - 2-pyridinyloxy) phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	-130	-131
46	N' - [4 - (6-Fluor - 2-pyridinyloxy) - phenyl] - N-methylharnstoff	161	-163
47	N' - [4 - (6-Fluor - 2-pyridinyloxy) - phenyl] - N, N-dimethylthioharnstoff	155	-160
48	N' - [4 - (6-Methoxy-2-pyridinyloxy) - phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	132	-140
49	N' - [4 - (3-Chlor - 2-pyridinyloxy) - phenyl] - N, N-dimethylharnstoff	163	-165

Verbindung Nr.	Name	Schmelzpunkt °C
50	N' - [4 - (3,5-Dichlor - 2-pyridinyloxy) - phenyl] - N,N-dimethylharnstoff	160.3-161.3
51	N' - [3 - (5-Chlor - 2-pyridinyloxy) - phenyl] - N,N-dimethylharnstoff	98 - 99
52	N' - [4 - (6-Iodo-2-pyridinyloxy) phenyl] - N,N-dimethylharnstoff	109 - 112
53	N' - [4 - (6-Chlor - 2-pyridinyloxy) - phenyl] - N-methoxy-N-methylthioharnstoff	125 - 127
54	N' - [4 - (6-Chlor - 2-pyridinyloxy) - phenyl] - N-butyl-N-methylthioharnstoff	77 - 79
55	N' - [4 - (6-Brom - 2-pyridinyloxy) phenyl] - N,N-dimethylthioharnstoff	141.5-142.5
56	N' - [4 - (5-Cyano-2-pyridinyloxy) phenyl] - N,N-dimethylharnstoff	143
57	N' - [4 - (6-Chlor - 5-cyano-2-pyridinyloxy) - phenyl] - N,N-dimethylharnstoff	
58	N' - [4 - (6-Chlor - 2-pyridinyloxy) - phenyl] - N,N-dimethylharnstoff- 1-oxid	190 - 191

Bei repräsentativen allgemeinen Vor-Auflauf-Verfahren ergeben die Verbindungen Nr. 1, 2, 3, 4, 5 und 6 eine wesentliche (mindestens 70 %) bis vollständige (100 %) Inhibierung des Wachstums der Pflanzen-Species A, C, D, E, F, G, H, I, J und K bei einer Dosierung von etwa 5,6 kg/Hektar. Bei ähnlichen Verfahren liefern die Verbindungen Nr. 7 und 8 eine wesentliche bis vollständige Inhibierung des Wachstums der Species A, E, G und K bei einer Dosierung von 5,6 kg/Hektar.

Bei repräsentativen selektiven Vor-Auflauf-Verfahren ergeben die Verbindungen Nr. 1, 2, 3, 4, 5 und 9 eine 90 bis 100 %ige Kontrolle des Wachstums der Samen von Amaranthus spp, wobei das Wachstum der gewünschten Kultursamen wie Sojabohnen (P), Mais (O) und Baumwolle (Q) bei einer Dosierung von 0,67 kg/Hektar wenig oder gar nicht inhibiert wurde.

Bei anderen Verfahren ergab die Verbindung 10 eine komplette Kontrolle des Wachstums der Species D und G, während das Wachstum der gewünschten Kultur-Species O, Q und R bei einer Anwendungsmenge von 1,4 kg/Hektar nicht inhibiert wurde.

In zusätzlichen Vor-Auflauf-Verfahren ergab sich, daß die Verbindungen Nr. 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16 und 17 eine komplette Kontrolle von unter anderem den Species D, G und I in einer Dosierung von 11,2 kg/Hektar liefern.

Bei repräsentativen allgemeinen Nach-Auflauf-Verfahren ergeben die Verbindungen Nr. 18 und 19 eine komplette Kontrolle von G in einer Dosierung von etwa 11,2 kg/Hektar. Die Verbindung 20 ist ähnlich wirksam in der Nach-Auflauf-Kontrolle von I, während Verbindung 21 eine wesentliche Kontrolle von A, C, D, G, H und I bei einer Dosierung von 11,2 kg/Hektar ergab.

Bei weiteren Verfahren erwiesen sich verschiedene Verbindungen als wirksame Nach-Auflauf-Herbizide in einer Dosierung von 11,2 kg/Hektar. Diese Nach-Auflauf-Wirksamkeit ist in der folgenden Tabelle I dargestellt.

Tabelle I

Pflanzentyp/%-Kontrolle

Verbindung Nr.	(A)	(C)	(D)	(E)	(G)	(H)	(I)	(J)
9	100	100	100	25	0	0	100	100
13	100	100	100	35	100	100	100	100
14	100	100	100	0	100	100	100	100
15	100	100	100	100	100	100	100	100
16	100	100	100	---	100	100	100	100
22	100	100	100	100	100	---	100	100
23	100	35	100	20	20	40	30	100
24	100	100	100	100	100	100	100	100
25	0	100	40	0	100	100	100	35
26	100	100	100	100	100	100	100	100

Fortsetzung Tabelle I

Verbindung Nr.	(A)	(C)	(D)	(E)	(G)	(H)	(I)	(J)
27	100	100	100	100	100	100	100	100
28	100	100	100	100	40	50	100	100
29	100	100	30	35	100	100	100	100
30	100	100	100	50	100	100	100	100
31	100	100	100	25	---	100	100	100
32	100	100	100	100	100	100	100	100
33	100	100	100	100	100	100	100	100

Die Ergebnisse weiterer Nach-Auflauf-Verfahren unter Verwendung verschiedener Verbindungen bei verschiedenen Pflanzen-Species sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt. Die Daten zeigen auch die selektive Wirkung verschiedener Verbindungen in Gegenwart der gewünschten Kulturpflanzen bei niedrigeren Dosierungen.

Tabelle II

Dosierung		Pflanzen-Species/%-Kontrolle																					
Verbindungs- Nr.	kg/ Hektar	Unkräuter																			Kulturen		
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(S)	(T)	(U)	(V)	(W)	(N)	(O)	(P)			
1a	5.6	---	100	100	100	100	100	---	---	100	100	100	---	---	---	---	---	90	100	100			
b	.7	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	40	100			
c	.168	50	95	100	100	30	90	40	100	70	100	100	100	100	90	100	70	0	0	60			
2a	2.8	100	---	100	---	---	100	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100	40	20	100			
b	.7	50	---	50	---	---	100	100	100	100	100	100	100	100	50	100	100	0	0	100			
c	.168	50	---	50	---	---	100	50	100	100	100	100	60	100	0	100	70	0	0	0			
4a	2.8	---	100	100	---	---	100	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100	50	70	100			
b	.7	---	100	100	---	---	100	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100	0	20	80			
c	.168	---	50	70	---	---	100	100	100	90	100	100	90	70	0	100	60	0	0	60			
5a	2.8	---	---	---	---	---	100	100	100	100	100	---	100	100	90	100	---	10	40	100			
b	.7	---	---	---	---	---	50	100	80	100	100	---	100	100	70	100	---	0	0	80			
c	.168	---	---	---	---	---	0	0	30	40	100	---	100	30	0	100	---	0	0	60			
8a	2.8	0	---	90	---	---	100	100	100	100	100	50	100	100	0	100	50	0	0	20			
b	.7	0	---	50	---	---	100	0	50	50	90	50	100	50	0	100	0	0	0	0			
c	.168	0	---	0	---	---	50	0	0	0	50	0	20	0	0	0	0	0	0	0			
10a	2.8	---	---	---	---	---	100	100	100	100	100	---	100	100	70	100	---	10	60	100			
b	.168	---	---	---	---	---	100	100	100	100	100	---	100	20	0	100	---	0	0	20			
11a	2.8	---	100	100	100	90	100	---	---	100	100	100	---	---	---	---	---	0	10	100			
b	.168	---	100	100	40	0	40	---	---	100	100	100	---	---	---	---	---	0	0	20			

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Dosierung kg/ Hektar	Pflanzen-Species/3-Kontrolle																Kulturen		
		Unkräuter																(A)	(B)	(C)
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(M)	(N)	(O)	(P)	(Q)	(R)	(S)
12a	5.6	100	100	100	100	50	100	70	70	---	---	100	100	---	---	---	---	0	0	100
b	.7	90	90	100	100	30	100	60	40	---	---	100	0	---	---	---	---	0	0	40
21a	2.8	30	---	100	---	---	---	100	100	100	100	100	100	50	0	100	100	0	0	100
b	.118	0	---	10	---	---	---	0	50	100	100	100	0	100	0	0	0	0	0	0
22	1.4	---	40	0	0	0	10	---	---	---	20	100	0	---	---	---	---	0	0	80
34a	2.8	90	---	100	---	---	---	100	50	100	100	100	100	100	20	100	50	0	10	70
b	.7	70	---	50	---	---	---	50	0	20	70	100	50	100	0	100	0	0	0	20
35a	2.8	100	100	100	100	90	100	100	100	85	100	100	100	---	---	---	---	60	30	100
b	.7	100	100	100	100	60	100	70	75	100	100	100	100	---	---	---	---	20	40	100
c	.168	90	90	60	90	60	60	40	40	40	50	100	50	---	---	---	---	0	0	40
36a	11.2	100	---	100	---	---	---	100	60	95	100	100	30	100	100	30	100	0	0	100
b	2.8	80	---	50	---	---	---	0	40	30	100	100	30	0	50	0	100	20	0	50
37a	1.4	---	90	100	100	80	100	---	---	---	90	100	100	---	---	---	---	0	50	90
b	.168	---	0	0	90	0	100	---	---	---	0	50	0	---	---	---	---	0	0	10
38a	2.8	---	95	100	100	70	90	---	---	---	100	100	100	---	---	---	---	0	30	100
b	.7	---	20	60	100	20	50	---	---	---	50	95	50	---	---	---	---	0	0	20
39a	1.4	---	100	100	100	100	70	---	---	---	100	100	100	---	---	---	---	10	50	100
b	.36	---	100	40	50	100	30	---	---	---	80	100	100	---	---	---	---	0	20	50
40a	2.8	---	95	95	100	30	50	---	---	---	90	100	50	---	---	---	---	0	0	90
b	.7	---	0	80	100	10	0	---	---	---	20	50	0	---	---	---	---	0	0	0

509830/0956

BAD ORIGINAL

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindungs Nr.	Dosierung kg/ Hektar	Pflanzen-soecies/x-Kontrolle																Kulturen		
		Unkräuter																(N)	(O)	(P)
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(S)	(T)	(U)	(V)	(W)	(N)	(O)	(P)
41a	1.4	---	100	100	100	50	100	---	---	90	100	100	---	---	---	---	---	10	30	90
b	.36	---	90	40	90	0	50	---	---	50	90	60	---	---	---	---	---	0	0	20
42a	5.6	---	100	100	80	0	70	---	---	90	100	100	---	---	---	---	---	0	0	50
b	1.4	---	80	90	0	0	40	---	---	60	100	0	---	---	---	---	---	0	0	10
43a	11.2	---	0	70	0	0	60	---	---	100	100	100	---	---	---	---	---	0	0	30
b	.7	---	0	0	0	0	0	---	---	0	100	0	---	---	---	---	---	0	0	0
44a	11.2	---	100	100	100	0	90	---	---	100	100	100	---	---	---	---	---	0	0	100
b	1.4	---	95	90	0	0	50	---	---	100	70	70	---	---	---	---	---	0	0	100
45a	1.4	---	90	100	90	70	100	---	---	100	100	100	---	---	---	---	---	10	40	100
b	.36	---	90	100	90	50	90	---	---	100	100	50	---	---	---	---	---	0	0	100
46a	11.2	---	100	100	100	0	70	---	---	0	100	100	---	---	---	---	---	0	0	100
b	2.8	---	70	80	90	0	100	---	---	0	100	50	---	---	---	---	---	0	0	80
47a	11.2	100	70	70	60	60	100	70	100	100	95	70	---	---	---	---	---	20	20	100
b	1.4	70	40	50	50	10	80	40	80	80	100	0	---	---	---	---	---	0	0	70
48a	11.2	100	100	100	100	60	90	90	100	100	100	100	---	---	---	---	---	20	10	100
b	1.4	95	95	60	70	20	50	20	60	80	100	70	---	---	---	---	---	0	0	60
49	5.6	70	50	40	70	0	80	10	50	90	90	10	---	---	---	---	---	0	0	40
50a	5.6	90	80	80	100	50	100	60	60	95	90	70	---	---	---	---	---	0	0	40
b	.7	60	50	20	80	20	100	40	0	20	100	0	---	---	---	---	---	0	0	0
51a	1.4	---	100	100	100	80	100	---	---	100	100	100	---	---	---	---	---	20	40	70
b	.36	---	40	80	100	30	50	---	---	40	100	50	---	---	---	---	---	0	0	20
52a	11.2	100	---	80	100	0	100	100	25	100	---	---	---	---	---	---	---	---	0	25
b	.7	55	---	0	30	0	100	90	0	45	---	---	---	---	---	---	---	---	0	0
53a	11.2	90	---	100	100	20	100	100	30	95	---	---	---	---	---	---	---	---	0	90
b	1.4	30	---	90	70	0	100	100	0	100	---	---	---	---	---	---	---	---	0	30

In weiteren Verfahren lieferten N-(4-((6-Chlor-2-pyridinyl)oxy)phenyl)propanamid, N-(3-Chlor-4-((6-chlor-2-pyridinyl)oxy)phenyl)propanamid, N-(4-((6-Chlor-2-pyridinyl)oxy)phenyl)acetamid und N-(4-((6-Fluor-2-pyridinyl)oxy)phenyl)acetamid eine wesentliche bis vollständige Vor-Auf- und Nach-Auflauf-Kontrolle von Crabgras in einer Dosierung von 11,2 kg/Hektar.

Bei weiteren Nach-Auflauf-Verfahren ergaben die Verbindungen 56 und 57 eine komplette Kontrolle der Species A, I und J in einer Dosierung von 11,2 kg/Hektar.

Die vorstehenden Daten zeigen die allgemeine phytotoxische Wirkung und die selektive phytotoxische Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen. Es ist zwar die selektive Vor- und Nach-Auflauf-Wirksamkeit bei verschiedenen Applikationsmengen gezeigt; selbstverständlich können auch bei niedrigeren Dosierungen als den gezeigten weitere spezifische selektive Wirkungen und Kultur-Spezifitäten in vielen Fällen erhalten werden.

In den folgenden Beispielen ist die Erfindung näher erläutert.

B e i s p i e l 1N-(4-((6-Brom-2-pyridinyl)oxy)phenyl)acetamid

Man stellt eine Lösung von Natriummethylat her, indem man 1,6 g (0,07 Mol) Natrium-metall in 50 ml trockenes Methanol gibt. 10,6 g (0,07 Mol) 4-Acetamidophenol werden schnell in diese Lösung gegeben und die erhaltene Lösung von Natrium-4-acetamidophenolat wird dann portionsweise innerhalb von etwa 1 Std. unter Rühren in eine Lösung von 6,6 g (0,07 Mol) 2,6-Dibrom-pyridin in 70 ml Dimethylsulfoxid gegeben. Die Reaktionsmischung wird während der Zugabe der Phenolat-Lösung destilliert, um Methanol zu entfernen und die Temperatur der Reaktionsmischung im Bereich von 126-132°C zu halten. Nach Beendigung der Zugabe der Phenolat-Lösung wird die Destillation des Reaktionsgemischs unterbrochen; man läßt das Reaktionsgemisch etwa 16 Std. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird es bei einer Temperatur von 127°C 225 Std. unter Rückfluß gekocht, dann abgekühlt und in Eiswasser gegossen, gerührt und der erhaltene feste Niederschlag des gewünschten N-(4-((6-Brom-2-pyridinyl)oxy)phenyl)acetamids durch Filtrieren entfernt, gewaschen und getrocknet. Das isolierte Produkt schmilzt bei 182,5-188,5°C.

Analyse:	C	H	N	Br
Gef.	50,4	3,7	9,03	27,56 %
Theor.	50,8	3,5	9,1	26,0 %

B e i s p i e l 2N-(4-((6-Chlor-2-pyridinyl)thio)phenyl)acetamid

Man vermischt 16,8 g (0,1 Mol) 4-Acetamidothiophenol mit einer Lösung von Natriummethylat (hergestellt durch Vermischen von 2,3 g = 0,1 Mol Natriummetall in 90 ml Methanol) und gibt die erhaltene Lösung von Natrium-4-acetamidothiophenol innerhalb von 1 Std. unter Rühren in eine Lösung von 14,8 g (0,1 Mol) 2,6-Dichlor-pyridin in 100 ml Dimethylsulfoxid.

Das Reaktionsgemisch wird während der Zugabe destilliert und die Reaktionstemperatur innerhalb dieser Zeit und weitere 2 Std. lang auf etwa 100°C gehalten. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in 350 ml Wasser und filtriert den erhaltenen Niederschlag ab, wäscht ihn mehrmals und nimmt ihn in 300 ml heißem Benzol auf; anschließend wird getrocknet und mit Aktivkohle behandelt. Durch Zugabe von 350 ml Hexan wird das Produkt ausgefällt und durch Filtration abgetrennt. Auf diese Weise erhält man das gewünschte N-(4-((6-Chlor-2-pyridinyl)thio)phenyl)acetamid als kristallinen Feststoff vom Fp. 148-150°C.

Analyse:	C	H	N	Cl	S
Gef.	56,2	4,3	9,0	11,4	11,63 %
Theor.	56,0	3,96	10,05	12,7	11,45 %

B e i s p i e l 3

N-(3-Chlor-4-((6-chlor-2-pyridinyl)oxy)phenyl)propionamid

7,1 g (0,028 Mol) 4-((6-Chlor-2-pyridinyl)oxy)-3-chlorbenzolamin und 2,6 g (0,028 Mol) Propionylchlorid werden in Gegenwart von 40 ml trockenem Pyridin miteinander in Kontakt gebracht; die erhaltene Reaktionsmischung läßt man bei Raumtemperatur etwa 18 Std. stehen. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in 250 ml kaltes Wasser und läßt 15 Minuten stehen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und kochendem Benzol aufgenommen, die erhaltene Lösung getrocknet, mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Das Filtrat wird mit Hexan versetzt und abgekühlt; man erhält einen farblosen kristallinen Niederschlag von N-(3-Chlor-4-((6-chlor-2-pyridinyl)oxy)phenyl)-propionamid vom Fp. 166-168°C.

Analyse:	C	H	N	Cl
Gef.	55,0	3,9	9,0	22,5 %
Theor.	54,0	3,9	9,0	22,8 %

Beispiel 4N'-/4-(6-Chlor-2-pyridinylthio)phenyl 7-N,N-dimethylharnstoff

18,5 g (0,055 Mol) N-(4-((6-Chlor-2-pyridinyl)thio)-phenyl)acetamid (hergestellt gemäß Beispiel 2) werden mit 220 ml einer Lösung von Bortrifluorid in Methanol (10 g BF_3 in 100 ml Methanol) gemischt und die erhaltene Reaktionsmischung 2 Std. auf die Rückflusstemperatur des Gemischs erhitzt. Dann kühlt man auf etwa 0°C ab und fügt allmählich 105 ml konzentrierten wässrigen Ammoniak zu, während das Reaktionsgemisch auf 0 bis 5°C gehalten wird, bis die Reaktionsmischung basisch ist. Man destilliert Methanol und Ammoniak unter vermindertem Druck ab und isoliert den das ausgefällte Produkt enthaltenden Rückstand durch Filtrieren und Umkristallisieren aus Hexan. Auf diese Weise erhält man als Zwischenprodukt das 4-((6-Chlor-2-pyridinyl)thio)benzolamin in Form eines kristallinen Feststoffs.

Analyse:	C	H	N	Cl	S
Gef.	55,8	3,9	12,20	15,1	13,3 %
Theor.	55,7	3,84	11,72	15,0	13,55 %

Das Benzolamin-Zwischenprodukt (6,85 g = 0,029 Mol) wird mit 20 ml trockenem Pyridin gemischt und bei Raumtemperatur mit 3,1 g (0,029 Mol) Dimethylcarbamoylchlorid versetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch läßt man etwa 18 Std. bei Raumtemperatur stehen und gießt es anschließend in 200 ml kaltes Wasser. Nach wenigen Minuten Stehen isoliert man den erhaltenen Niederschlag durch Filtrieren und kristallisiert ihn aus Toluol um. Der N'-/4-(6-Chlor-2-pyridinylthio)phenyl 7-N,N-dimethylharnstoff schmilzt bei $187-188^\circ\text{C}$.

Analyse:	C	H	N	Cl	S
Gef.	54,8	4,9	13,2	11,42	10,4 %
Theor.	54,7	4,58	13,65	11,55	10,4 %

Beispiel 5N-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl]-7-2,5-dimethyl-1-pyrrolidincarboxamid

Man gibt 10,5 g (0,091 Mol) Thiophosgen unter Rühren in eine Lösung von 170 ml Wasser und 25 ml Dimethoxyäthan. Dann werden 20 g (0,0906 Mol) 4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)-benzolamin in kleinen Portionen (das Dimethoxyäthan unterstützt die Suspendierung des Amins in der wäßrigen Thiophosgen-Lösung) innerhalb von 20 Minuten in die berührte Thiophosgen-Lösung gegeben. Die Temperatur während der Zugabe beträgt 25-30°C. Nach der Zugabe des Amins wird das Reaktionsgemisch filtriert, um das während der Reaktion gebildete ausgefällte Produkt zu isolieren. Der Niederschlag wird dann in siedendem Hexan gelöst und die erhaltene Lösung getrocknet und gekühlt. Auf diese Weise erhält man das gewünschte 4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl-isothiocyanat als hellgelben kristallinen Feststoff vom Fp. 59-62°C.

Analyse:	C	H	N	Cl	S
Gef.	55,5	2,3	10,9	13,36	12,34 %
Theor.	54,82	2,69	10,66	13,5	12,2 %

Man gibt 2,5 g (0,0284 Mol) 2,5-Dimethylpyrrolidin bei Raumtemperatur in eine Lösung von 7,0 g (0,0284 Mol) 4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl-isothiocyanat in 25 ml trockenem Pyridin. Die erhaltene Reaktionsmischung läßt man etwa 16 Std. bei Raumtemperatur stehen und gießt sie dann in 300 ml kaltes Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird durch Filtrieren abgetrennt, mit Wasser gewaschen und in siedendem Benzol aufgenommen. Dann gibt man Hexan in die Lösung und kühlt sie ab, so daß das gewünschte N-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl]-7-2,5-dimethyl-1-pyrrolidincarboxamid als kristalliner Feststoff vom Fp. 127-130°C ausfällt.

Analyse:	C	H	N	Cl
Gef.	62,2	5,7	11,9	10,2
Theor.	62,5	5,82	12,5	10,25

Beispiel 6N'-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl]-7-N-methoxy-N-methylharnstoff

Man leitet einen Phosgen-Strom bei einer Temperatur von 0-5°C in 120 ml trockenes Toluol, bis 13,4 g (0,135 Mol) absorbiert sind. Dann werden 10,0 g (0,045 Mol) 4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)benzylamin in 100 ml trockenem Benzol innerhalb von 15 Minuten unter Rühren in die Phosgen-Lösung gegeben, während die Reaktionstemperatur in einem Bereich von 2-5°C gehalten wird. Nach Beendigung der Zugabe rührt man das Reaktionsgemisch etwa 20 Minuten und läßt die Temperatur dann allmählich ansteigen, während das überschüssige Phosgen mit einem Stickstoffstrom entfernt wird. Sobald die Reaktionstemperatur etwa 35°C erreicht hat, wird die Reaktionsmischung klar. Das Lösungsmittel Toluol wird dann weitgehend unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan versetzt. Auf diese Weise erhält man 4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)-phenyl-isocyanat als farbloses kristallines Produkt vom Fp. 96-97°C.

Man gibt 4,0 g (0,0162 Mol) des auf diese Weise hergestellten 4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl-isocyanats und 1,6 g (0,0162 Mol) N-Methyl-O-methyl-hydroxylamin-hydrochlorid in 25 ml trockenes Pyridin, welches 5,0 g Triäthylamin als Antriebsmittel enthält. Die erhaltene Reaktionsmischung wird etwa 1/2 Stunde auf ca. 60°C erhitzt und dann in kaltes Wasser gegossen. Der erhaltene Niederschlag ist das gewünschte N'-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl]-7-N-methoxy-N-methylharnstoff, welcher durch Filtrieren und Umkristallisieren aus Benzol isoliert wird. Das auf diese Weise erhaltene kristalline Produkt schmilzt bei 96-97°C.

Analyse:	C	H	N	Cl
Gef.	54,7	4,8	13,7	11,64 %
Theor.	54,6	4,58	13,55	11,55 %

Beispiel 7N-(4-Chlorphenylthio)-N'-/4-(6-chlor-2-pyridinyloxy)phenyl_7-N-methylharnstoff

Man gibt innerhalb von 3 Minuten 8,68 g (0,0496 Mol) 4-Chlorbenzol-sulphenylchlorid in eine Lösung von 8,3 g (0,03 Mol) N'-/4-(6-chlor-2-pyridinyloxy)phenyl_7-N-methylharnstoff in 50 ml trockenem Pyridin. Die erhaltene Reaktionsmischung wird etwa 1,5 Stunden bei einer Temperatur von ca. 30°C gerührt und dann in 250 ml kaltes Wasser gegossen. Der erhaltene klebrige Niederschlag wird in heißem Hexan gelöst, durch Stehen daraus wieder ausgefällt und das erhaltene hellgelbe, leicht klebrige Produkt mit einer geringen Menge von kaltem Acetonitril behandelt. Durch Filtrieren des Gemischs erhält man das gewünschte N-(4-Chlorphenylthio)-N'-/4-(6-chlor-2-pyridinyloxy)phenyl_7-N-methylharnstoff als farblosen kristallinen **Feststoff** vom Fp. 106-109°C.

Analyse:	C	H	N	Cl	S
Gef.	54,2	3,5	9,86	17,0	7,46 %
Theor.	54,3	3,6	10,0	16,87	7,6 %

Beispiel 8N'-/4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl_7-N,N-dimethylharnstoff-1-oxid

2,44 g (0,061 Mol) trockenes gepulvertes Natriumhydroxid werden in 110 ml warmem Dimethylsulfoxid gelöst und mit 11,0 g (0,061 Mol) N'-(4-Hydroxyphenyl)-N,N-dimethylharnstoff sowie 2,6-Dichlor-pyridin-N-oxid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5,5 Stunden bei einer Temperatur von etwa 60°C gerührt. Danach entfernt man etwa 3/4 des Lösungsmittel-Trägers durch Vakuum-Destillation und gießt den erhaltenen öligen Rückstand in Eiswasser. Die wäßrige Mischung wird mit drei 250 ml-Portionen von warmem Methylenchlorid extrahiert und die Extrakte kombiniert. Durch Eindampfen des Lösungsmittels erhält man aus dem Extrakt einen braunen Sirup-förmigen Rück-

stand, der mit kaltem Wasser und anschließend mit trockenem Benzol gewaschen wird. Man erhält das gewünschte N'-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl]-N,N-dimethylharnstoff-1-oxid als kristallinen Feststoff vom Fp. 190-191°C.

Analyse:	C	H	N	Cl
Gef.	53,83	4,53	13,25	12,78 %
Theor.	54,64	4,58	13,65	11,52 %
Ausbeute:	42,6 %.			

B e i s p i e l 9

N'-[4-(6-Trifluormethyl-2-pyridinyloxy)-phenyl]-N-methoxy-N-methylharnstoff

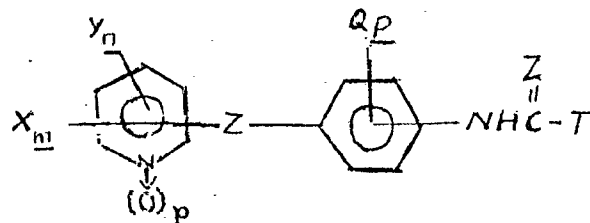
Eine Lösung von 4,0 g (0,041 Mol) O,N-Dimethylhydroxylamin-hydrochlorid und 8,0 g Triäthylamin in 25 ml Pyridin wird in 10,8 g (0,0385 Mol) 2-(4-Isocyanatophenoxy)-6-(trifluoromethyl)pyridin, gelöst in 15 ml Pyridin, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 35 Minuten auf 60°C erhitzt und dann etwa 72 Stunden stehengelassen. Danach gießt man die Lösung in 250 ml kaltes Wasser und filtriert den erhaltenen Feststoff ab; er wird gewaschen und in heißem Benzol aufgenommen. Die Lösung wird getrocknet und durch Zugabe von Hexan die gewünschte Verbindung in Form von farblosen Kristallen vom Fp. 115-117°C ausgefällt. Ausbeute: 8,0 g (60,8 % d. Th.).

Analyse:	C	H	N
Gef.	52,9	4,4	12,2
Theor.	52,79	4,13	12,31

P a t e n t a n s p r ü c h e

(1.)

Substituierte Pyridinyloxy-(thio-)phenyl-alkanamide
und -harnstoffe der allgemeinen Formel



in welcher die Substituenten folgende Bedeutung haben:

T = R₃, -NR₁R₂ oder (R)_q

r = 4 oder 5; -N(CH₂)_r

q = 0, 1 oder 2 ;

p = 0 oder 1;

X = Brom, Chlor, Jod oder Fluor;

m = eine Zahl von 0 bis 4;

Y = Cyano, Nitro, ZR₃, -C(X')₃ oder -NR₄R₅;

n = 0, 1 oder 2;

Z = Sauerstoff oder Schwefel;

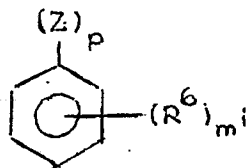
Q = Methyl, Äthyl, Halogen, Nitro, Cyano oder Tri-
fluoromethyl;

X' = Wasserstoff oder Halogen;

R = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlen-
stoffatomen;

R₁ = Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoff-
atomen oder eine Alkoxygruppe mit 1-4 Kohlenstoff-
atomen;

R₂ = eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen oder
die Gruppe



R_3 = eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen;
 R_4 und R_5 = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen;
 R_6 = Halogen oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen.

2. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $\underline{m} = 1$, $\underline{n} = 0$, X in 6-Position des Pyridinrings befindlich und T = $-NR_1R_2$.
3. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $\underline{m} = 0$, $\underline{n} = 1$, Y in 6-Position des Pyridinrings befindlich und T = $-NR_1R_2$.
4. N-[4-(6-Chlor-2-pyridinylthio)phenyl]-7-N,N-dimethylharnstoff.
5. N-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl]-7-N'-methoxy-N'-methylharnstoff.
6. N-[4-(6-Chlor-2-pyridinyloxy)phenyl]-7-N',N'-dimethylharnstoff.
7. N-[4-(6-Trifluoromethyl-2-pyridinyloxy)phenyl]-7-N'-methoxy-N'-methylharnstoff.
8. Herbizide Komposition, bestehend aus einer Verbindung gemäß Ansprüchen 1-7 sowie einem inerten Träger.
9. Verfahren zur Kontrolle von unerwünschtem Pflanzenwachstum, dadurch gekennzeichnet, daß man Pflanzen mit einer Verbindung gemäß Ansprüchen 1-7 oder einer Komposition gemäß Anspruch 8 behandelt.